氧化石墨烯掺杂 UO_2 芯块制备工艺及性能研究

温丰[1,2] 杜江平[1,2] 赵雨梦[1,2] 杨宁[2] 邵宗义[1,2] 刘伟[1,2] 蔡振方[2]

1（中核反应堆辐照特种元件制备工艺重点实验室 包头 014035）

2（中核北方核燃料元件有限公司 包头 014035）

摘要 氧化石墨烯（Graphene Oxide，GO）掺杂改性二氧化铀（UO_2）芯块是高性能核燃料研究的重点方向之一。为实现 GO 在 UO_2 芯块中的均匀分布及掺杂量控制，利用固-液混合法和 ADU（Ammonium diuranate）共沉淀法制备了不同 GO 掺杂量的 UO_2 粉末，研究了制粉方法及 GO 掺杂量对 GO 在 UO_2 中混合均匀性的影响。采用放电等离子烧结制备了不同 GO 掺杂量的 UO_2-GO 芯块，探索了不同烧结参数的影响，并对燃料芯块的性能进行测试。结果表明，固-液混合法制备的 GO 掺杂 UO_2 粉末混合均匀度更好；放电等离子烧结得到的 UO_2-GO 芯块密度最高可达 97.6% T.D.；GO 掺杂量为 1.5 wt.%的芯块在 1000 ℃下的热导率较常规 UO_2 芯块提高了 85.9%；制备的 UO_2-GO 芯块晶粒尺寸较为均匀，GO 均匀分布在晶界处并形成了桥联导热网络，有效提升了掺杂芯块的热导率。

关键词 氧化石墨烯掺杂改性；UO_2 芯块；固-液混合法；放电等离子烧结；热导率

中图分类号 TL352.2

DOI:

The preparation and performance of graphene oxide-doped UO_2 pellets

WEN Feng[1,2] DU Jiangping[1,2] ZHAO Yumeng[1,2] YANG Ning[2] SHAO Zongyi[1,2] CAI Zhenfang[2]

1(*CNNC Key Laboratory of Fabrication Technology of Reactor Irradiation Special Elements, Baotou 014035, China*)

2(*China North Nuclear Fuel Element Co., Ltd., Baotou 014035, China*)

Abstract **[Background]**: Uranium dioxide (UO_2) has been broadly employed as nuclear fuel in nuclear reactors. The poor thermal conductivity of UO_2, however, reduces the safety of the reactor due to possible sharp temperature gradients. Graphene oxide (GO) is a kind of promising additive to improve the thermal conductivity of UO_2 for its excellent thermal performance. **[Purpose]**: This work aimed at achieving uniform distribution of GO in UO_2 pellets, effectively controlling the doping amounts, and finally enhancing the thermal conductivity of UO_2 pellets. **[Methods]**: GO-doped UO_2 powders with different doping amounts were prepared by solid-liquid mixing method and ammonium diuranate (ADU) co-precipitation method. After selecting the optimized powdering process, the UO_2-GO composite fuel pellets were prepared by spark plasma sintering (SPS). The properties of the UO_2-GO composite fuel pellets, such as density, grain size, physical phase, thermal conductivity, etc., were examined and compared with that of the conventional pure UO_2 pellets. **[Results]**: The results showed that the density of UO_2-GO pellets could reach up to 97.6% T.D. The thermal conductivity of UO_2-GO pellets with 1.5 wt. % doped GO was 85.9% higher than that of conventional UO_2 pellets at

第一作者：温丰，男，1986 年出生，2022 年于清华大学获博士学位，研究领域为核燃料元件制造

通讯作者：赵雨梦，E-mail: zhaoym14@tsinghua.org.cn

收稿日期：2023-00-00，修回日期：2023-00-00

First author: WEN Feng, male, born in 1986, graduated from Tsinghua University with a doctor's degree in 2022, focusing on fabrication of nuclear fuel elements

Corresponding author: ZHAO Yumeng, E-mail: E-mail: zhaoym14@tsinghua.org.cn

Received date: 2023-00-00, revised date: 2023-00-00

1000 ℃. The grain size of the UO_2-GO pellets was uniform, and the GO was homogeneously distributed at the grain boundary to form a bridging thermal conduction network. **[Conclusions]**: The thermal conductivity of the UO_2 pellets was successfully improved through GO doping.

Key words Graphene oxide-doped modification, UO_2 pellet, Solid-liquid mixing method, Spark plasma sintering, Thermal conductivity

二氧化铀（UO_2）燃料熔点高、耐辐照性能良好，与包壳和冷却剂的相容性好，在目前的商用核电站中被广泛使用[1,2]。然而，UO_2 燃料的热导率低，在运行过程中会引起燃料芯块内部的高温度梯度，造成芯块中存在较大的热应力，进而易产生裂纹。芯块中的裂纹会加速裂变气体释放，高的燃料中心温度则易加剧辐照肿胀，增大反应堆的安全风险[2]。通过掺杂高导热率、高熔点同时核性能良好的第二相来提高 UO_2 燃料的热导率，是先进核燃料研究中的重点方向之一[3–7]。

石墨烯由碳原子组成，为单层片状结构，具有优异的结构和化学稳定性，其理论热导率为 5000 W/（m·K），弹性模量为 1 TPa，拉伸强度为 130 GPa，是通过掺杂改性提高 UO_2 燃料热导率等性能的理想添加剂[8,9]。2013 年韩国研究者通过计算评估了 UO_2-石墨烯复合燃料的堆内安全性能，结果表明，10 vol.%石墨烯掺杂可使燃料中心温度从 2087 K 降低到 1717 K，瞬时启动时包壳表面温度从 1228 K 降低到 1125 K，可大幅提高反应堆功率密度和最大允许燃耗[10]。

然而，目前对石墨烯掺杂 UO_2 燃料的研究仍刚刚起步。Yao T 等[11]利用石墨烯纳米片掺杂和火花等离子烧结（Spark plasma sintering，SPS）制备了石墨烯纳米片掺杂量为 1 wt.%和 5 wt.%的 GNP（Graphene nano-platelet）芯块，芯块的热导率分别是纯 UO_2 芯块的 74%和 162%。吴学志等[12]提出了一种原位合成方法，即以石墨烯为成核位点，硝酸铀酰溶液与氨反应沉积在成核位点，制备掺杂 2 ~ 8 vol.%石墨烯的 UO_2-石墨烯燃料粉末，通过 SPS 获得复合燃料芯块。研究结果表明，在 1000 ℃时，芯块的导热系数可提高 58.93%。Wang Y 等[13]采用机械混合烧结和热压烧结法制备了掺杂 1、3 和 5 wt.%石墨烯的 UO_2-石墨烯纳米片陶瓷基复合材料燃料，在 700 ℃时热导率分别提高了 3.61%、20.20%、和 45.67%。在以往的研究中，石墨烯的掺杂量较多，对芯块导热性能的提升仍较为有限，且对芯块整体性能的表征较少，难以保证不损害 UO_2 芯块原有的核性能。

研究表明，UO_2-石墨烯复合材料的综合性能由石墨烯在基体中的分散程度和界面结合质量决定，但石墨烯润湿性差，难以与基体材料形成良好的结合界面，从而对复合材料性能的提升有所限制[7,14]。氧化石墨烯（Graphene Oxide，GO）是由石墨氧化产生的层状材料。与原始石墨相比，GO 中的石墨烯衍生薄片为高氧化状态，除了位于薄片边缘的羰基和羧基外，其基面上还含有羟基和环氧化物官能团[15,16]。这些官能团使 GO 具有强亲水性，很容易溶胀和分散在水中，进而能够较好地与 UO_2 粉末均匀混合[8,17,18,14]。本研究使用氧化石墨烯分散液（GO 含量 0.5 wt.%）作为主要掺杂原料，片层尺寸小于 50 μm。经强酸氧化后，其上含氧官能团增多，不易团聚，利于与 UO_2 粉末的均匀混合。

SPS 是一种很有前途的粉末冶金烧结技术。在 SPS 烧结中，将样品粉末装入石墨或其他材料制成的模具中，并使用上下模具冲头和通电电弧对粉末施加压制压力[9]。通过施加压力，可以生产高密度的压坯。同时，电场和脉冲直流电在颗粒间接触处产生火花放电，可以去除表面污染物和吸附物，从而改善晶界扩散过程[4,19]。Çelik Y 等[20]研究了制备石墨烯/Al_2O_3 络合相陶瓷的 SPS 技术，发现对于石墨烯含量为 3 vol.%的样品，当 SPS 烧结温度为 1350 ℃时，相对密度可达 99.6%。

制备 UO_2-石墨烯或 UO_2-GO 复合燃料的难点主要在于如何将（氧化）石墨烯均匀地分散到 UO_2 燃料中，并控制其在芯块中的有效体积分数，以最大限度地发挥（氧化）石墨烯的出色热性能，并尽量不破坏 UO_2 的本征核性能。本研究采用固-液混合法和重铀酸铵（Ammonium diuranate，ADU）共沉淀法制备 GO 掺杂量分别为 0.5、1.5 和 5.0 wt.%的 UO_2-GO 粉末。在选择优化的粉末制备工艺后，采用 SPS 方法制备了 UO_2-GO 复合燃料芯块。对 UO_2-GO 复合燃料芯块的物相、密度、热导率等特性进行了检测，并与常规纯 UO_2 芯块进行了对比分析。

1　材料与方法

1.1　UO_2-GO 粉末的制备

制粉原料为 GO 悬浮液和贫化 U_3O_8 粉末。GO 悬浮液由去离子水和 0.5 wt.% GO 组成，片层尺寸小于 50 μm。利用贫化 U_3O_8 粉末制备硝酸铀酰溶液。在 2 L 三口烧瓶中加入适量的硝酸和去离子水，然后将烧瓶放入电加热帽内加热。当温度达到 50 ℃时，开始机械搅拌，同时将一定量的贫化 U_3O_8 粉末缓慢加入烧瓶中。待 U_3O_8 粉末完全溶解后，将混合物过滤，得到硝酸铀酰溶液，用于后续粉末制备。

（1）ADU 共沉淀法

如图 1（a）所示，将 GO 溶液加入硝酸铀酰溶液中，搅拌 30 min 使其混合均匀，然后加入 150 mL 氨水（浓度为 25%）进行 ADU（$(NH_4)_2U_2O_7$）沉淀，搅拌后继续陈化 30 min，过滤得到含有 GO 的 ADU 滤饼。

将含有 GO 的 ADU 滤饼在 N_2 气氛（99.9999%）下用马弗炉在 350 ℃干燥 2.5 h，然后在 650 ℃下煅烧 30 min。将煅烧后的 ADU 滤饼在 H_2（99.9999%）中还原 15 min，在 N_2 下冷却至室温后过筛。不同样品的 GO 添加量分别为 0.5 wt.%、1.5 wt.%和 5.0 wt.%。

空白样品（纯 UO_2 粉末）以类似的方法制备，但未添加 GO。

（2）固-液混合法

如图 1（b）所示，将前述纯 UO_2 粉末缓慢加入 GO 溶液中，搅拌 30 分钟，过滤，得到 UO_2-GO 滤饼。

将 UO_2-GO 滤饼也置于马弗炉中，在 N_2 气氛、350 ℃下干燥 2.5 h，后升温至 650 ℃煅烧 30 min。将煅烧后的物料在 H_2（99.9999%）中还原 15 min。炉温降至室温后，物料通过筛，得到 UO_2-GO 复合粉末。不同样品的 GO 添加量同样分别为 0.5 wt.%、1.5 wt.%和 5.0 wt.%。

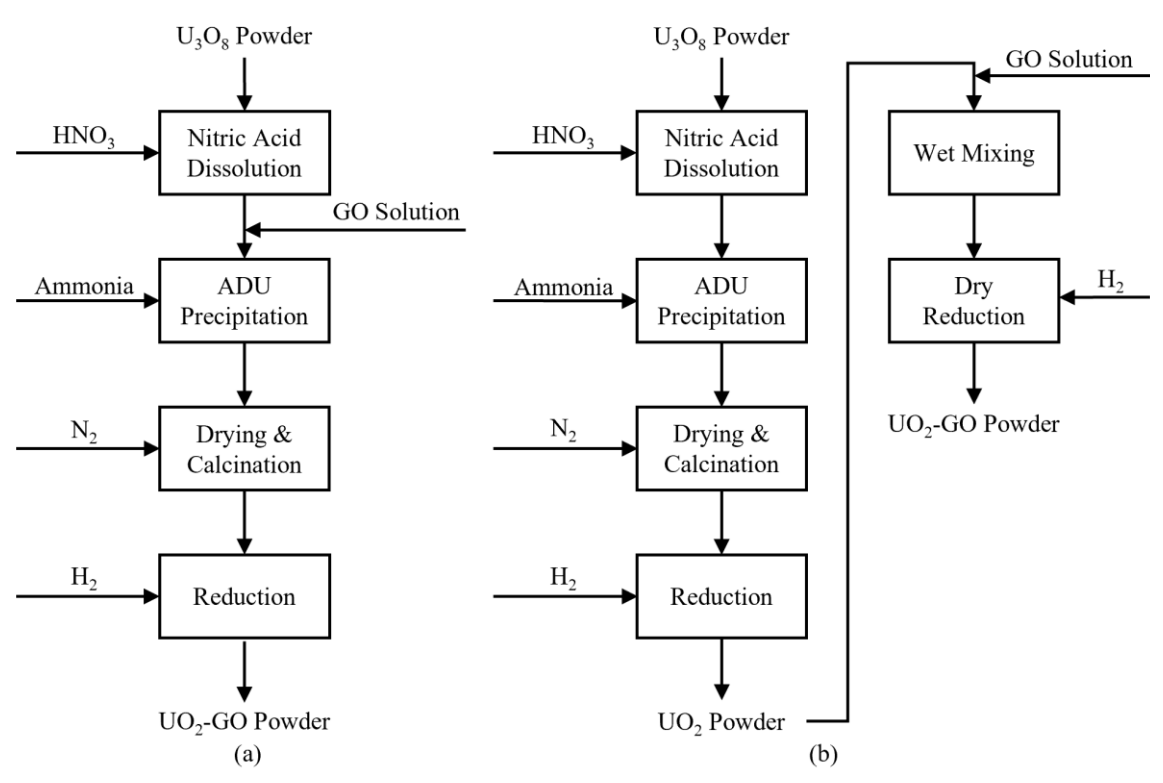


图 1　UO_2 粉末的制备工艺　(a) ADU 共沉淀法，(b) 固-液混合法

Fig.1　Preparation process for UO_2 powder via (a) ADU co-precipitation method, and (b) solid-liquid mixing method

1.2　复合燃料芯块的 SPS 烧结

将适量不同掺杂量的 UO_2-GO 粉末分别放入石墨模具中，在 1880 ℃和 35 MPa 压力下进行放电等离子烧结 30 min，得到 UO_2-GO 复合燃料芯块。具体的温度-压力-时间曲线如图 2 所示。

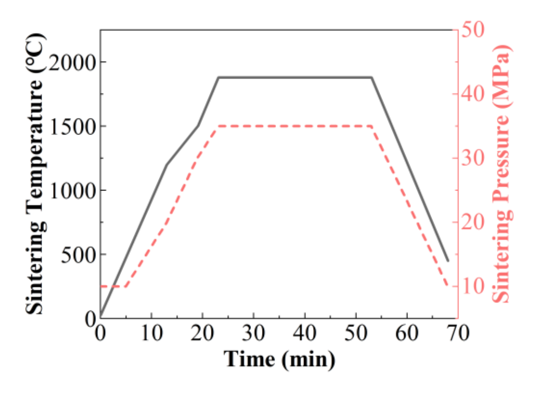


图 2 GO 掺杂 UO_2 芯块的烧结工艺曲线

Fig.2 Spark plasma sintering process curve of GO-doped UO_2 pellet

1.3 表征与测试方法

采用 VEGA 3 XMU 扫描电子显微镜（Scanning electron microscope，SEM）和能量色散光谱仪（Energy dispersion spectrometer，EDS）观察了 GO 掺杂 UO_2 芯块样品的表面形貌。使用 AXIO Observre.Z1m 全自动金相显微镜观察样品的金相组织。以去离子水为浸渍液，采用水浸法检测样品的密度。采用高频感应燃烧-红外吸收法测定样品中的碳含量，所用仪器为 CS600 碳硫测试仪，其 1 g 样品的检测范围为 $0.6\times10^{-6}\sim0.06$。

样品的比热由综合热分析仪测量，热扩散系数由德国耐驰 LFA457 激光脉冲热导率仪测量。热导率反映了物质的导热能力，在本研究中热导率由比热、热扩散系数和样品密度的乘积确定。

2 结果与讨论

2.1 GO 掺杂的均匀性和含量控制

UO_2 芯块中，GO 混合均匀度越高，其内部越容易形成网桥结构，有利于内部热量的向外传导。因此，GO 在掺杂粉末中的混合均匀性直接影响后续芯块的导热性能。在制备的混合粉末的顶部、中部和底部的不同位置（如图 3 所示）取样，以检测碳含量（即 GO 含量），并使用变异系数（Coefficient of variation，CV）评估其混合均匀性[12]。不同位置样品的碳含量差异越小，粉末混合物越均匀。

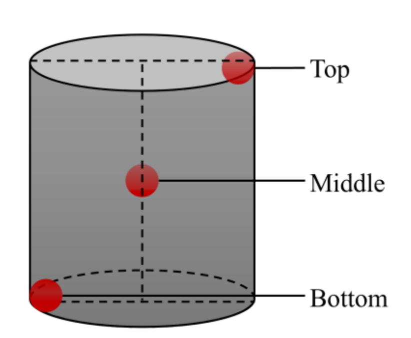


图 3 掺杂均匀性测试的取样位置

Fig.3 Sampling position for doping uniformity test

令每次测定的碳含量分别为 x_1、x_2 和 x_3，则其平均值为：

$$x=\frac{x_1+x_2+x_3}{3} \tag{1}$$

$$s=\sqrt{\frac{\left(x_1-x\right)^2+\left(x_2-x\right)^2+\left(x_3-x\right)^2}{3-1}} \tag{2}$$

$$\mathrm{CV}=\frac{s}{x}\times 100\% \tag{3}$$

其中 s 是标准差，CV 是变异系数。则混合均匀度 M 可以定量表示为 $M = 1 - \mathrm{CV}\%$。

图 4 样品的金相形貌中，可清晰看到 UO_2 晶粒，深色边缘为晶界及 GO。从表 1 和图 4 可以看出，固-液混合法制备的 UO_2-GO 粉末样品的混合均匀性 M 总体上优于 ADU 共沉淀法制备的样品，特别是当 GO 的掺杂量为 1.5 wt.%时，且不同部位的碳含量相对更多。Wang Y 等[13]的研究表明，利用类似的机械混合法，可获得质量较好的 UO_2-GO 粉末，且 GO 添加量为 1 wt.%时，烧结后样品的具有最高的密度。在以下实验中，UO_2-GO 粉体制备选用固-液混合法。

表 1　不同掺杂量情况下 UO_2-GO 粉末的混合均匀性

Table 1　Mixing uniformity of UO_2-GO powder with different doping amounts

方法 Methods	掺杂量 Doping amounts (wt. %)	碳含量 Carbon content (μg/g)			M (%)
		上部 Top	中部 Middle	下部 Bottom	
ADU 共沉淀法 ADU co-precipitation method	0.5	38	32	23	75.65
	1.5	42	41	53	85.31
	5.0	753	750	739	99.01
固-液混合法 Solid-liquid mixing method	0.5	1318	1338	1303	98.67
	1.5	6345	6365	6265	99.16
	5.0	7872	8312	8222	97.14

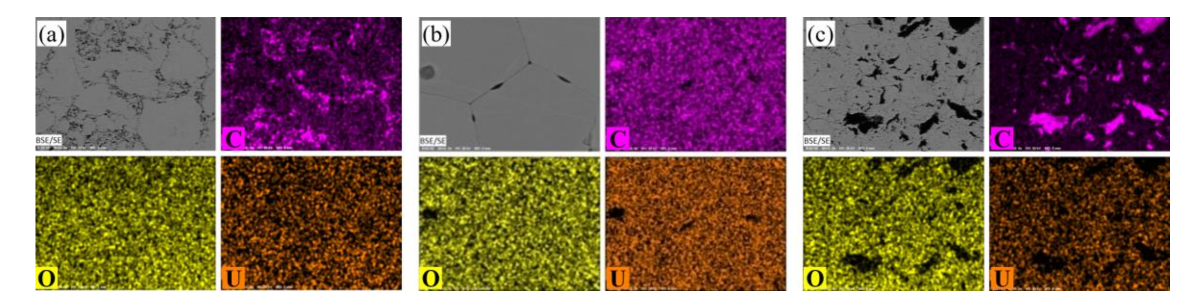


图 4　UO_2-GO 粉末的元素分布，GO 掺杂量分别为：(a) 0.5 wt.%，(b) 1.5 wt.%，(c) 5.0 wt.%

Fig.4　Element distribution of UO_2-GO powder, with GO doping amounts of (a) 0.5 wt.%, (b) 1.5 wt.% and (c) 5.0 wt.%

图 5 显示了不同掺杂量的固-液混合法制备的粉末的 SEM 形貌，当掺杂量分别为 1.5 wt.%和 5.0 wt.%时，可以观察到片状石墨烯。

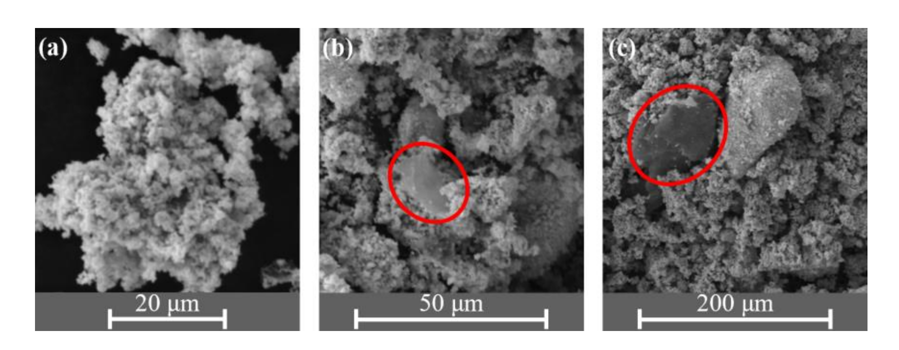


图 5　UO_2-GO 粉末的 SEM 形貌，GO 掺杂量分别为：(a) 0.5 wt.%，(b) 1.5 wt.%，(c) 5.0 wt.%

Fig.5　SEM morphology of UO_2-GO powder, with GO doping amounts of (a) 0.5 wt.%, (b) 1.5 wt.% and (c) 5.0 wt.%

2.2 SPS 烧结参数的优化

根据 2.1 节的研究结果，选择 GO 掺杂量为 1.5 wt.%的 UO_2 粉末进行 SPS 烧结研究。在惰性气氛下，UO_2 与碳的反应在 1100 ℃开始，在 1500 ℃左右最为剧烈，产生 UC，之后反应速率又很快下降[21]。反应产物的热导率为 21.7 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，比 UO_2 高 8 倍，但与 GO 的导热系数相比仍然很低。因此烧结温度应避免保持在 1500 ℃左右。将最高烧结温度选择为 1700 ~ 1950 ℃，并参考 UO_2 选择烧结温度和加热速率。考虑到芯块的致密化并尽可能避免氧化石墨烯与 UO_2 之间的反应，将保温时间设置为 10 ~ 30 分钟。烧结压力根据石墨模具的耐压上限（4 ~ 15 kN）确定。烧结气氛采用高纯氩气保护。实际采用的烧结制备方案及测试结果如表 2 所示，最高烧结温度为 1700 ℃，保温时间为 10 min，烧结压力为 10 kN。可以看到，将升温速率设置为 1200 ℃前 100 ℃/min、最高温度前 50 ℃/min 且冷却速率为 100 ℃/min 时，获得的芯块外观完好，致密度相对较高，烧结效果相对最好。然而，由于芯块的整体致密度仍达不到设计要求，因此需要继续对最高烧结温度、烧结压力等参数进行优化。

表 2 不同加热/冷却速率对芯块密度和外观完整性的影响

Table 2 Influence of different heating/cooling rates on the density and cosmetic integrity of pellets

编号 Number	加热速率 Heating rate (℃/min)	冷却速率 Cooling rate (℃/min)	外观完整性 Appearance Integrity	相对密度 Relative density (%T.D.)
1	40	50	从中部开裂 Cracking from the center	88.1
2	40	100		87.2
3	50	50		87.2
4	50	100		87.4
5	100	50		87.5
6	100	100		87.6
7	< 1200 ℃: 100; 1200 - 1700 ℃: 50	50	完好 Undamaged	88.2
8		100		88.2

从 SPS 烧结中芯块样品的密度变化可以初步了解 UO_2-GO 复合材料的烧结行为。图 6 (a)显示了最高烧结温度对芯块相对密度的影响。可以看到，不同 GO 掺杂量的 UO_2-GO 芯块的相对密度在 1880 ℃以上时可达到 90.0% T.D.，但当烧结温度进一步升高时，其烧结致密度进一步上升的幅度较小。因此，将最高烧结温度确定为 1880 ℃。GO 的掺杂抑制了烧结动力学行为，在烧结过程中 GO 可以作为物理屏障对原子扩散和晶界迁移起到钉扎作用，从而降低烧结体的物理密度和平均晶粒尺寸[11]。图 6 (a)、(b)的结果表明，较长的烧结时间或较高的烧结温度对其烧结致密化有促进作用。

研究表明，在烧结温度为 1200 ℃时，UO_2 的相对密度为 96.1%[22]，而图 6 (a)中不同掺杂量的 UO_2-GO 样品在最高烧结温度为 1700 ℃和 1780 ℃时的相对密度均小于未掺杂的空白样品。由于石墨烯的烧结温度极高（高于 2300 ℃），因此会抑制致密化过程[23]。与 UO_2 相比，UO_2-GO 需要更高的烧结温度才能实现致密化。UO_2-GO 样品的致密度随着最高烧结温度的升高而增加，随着最高烧结温度的升高，UO_2 基体将进一步致密化，孔隙逐渐趋于收缩和闭合。在 1950 ℃时，相对密度为 91.3%，表明复合材料内部可能形成高密度的界面产物[21]。

当保温时间为 20 分钟时，无掺杂、1.5 wt.% GO 掺杂和 5.0 wt.% GO 掺杂样品的相对密度基本一致（图 6 (b)），可达到 94.0% T.D.或更高。保温时间继续增加时，UO_2-GO 芯块的致密化程度继续增加，但增加幅度较小。考虑到芯块的密度和 GO 的存留，选择保持时间为 20 分钟。

在芯块密度足够高（达到 95.0% T.D.）的前提下，探索控制碳含量的最佳烧结参数，如图 6 (c)和(d)所示。与表 1 中所示的混合粉末相比，烧结芯块的碳含量显著增加，其主要原因是烧结过程中水分和杂质的挥发。芯块最高烧结温度升高时，碳含量逐渐下降，且当保温时间从 20 min 增加到 30 min 时，碳含量迅速下降。结合烧结芯块的致密度，当最高烧结温度为 1880 ℃、保温时间小于 20 min 时，芯块有效碳含量达到最佳。

此外，根据模具能承受的最大压力，SPS 烧结压力可提高至 15 kN。在此压力下，无掺杂、1.5 wt.% GO 掺杂和 5.0 wt.% GO 掺杂样品的密度均可达到 96.1% T.D.以上，最大密度为 97.6% T.D.。

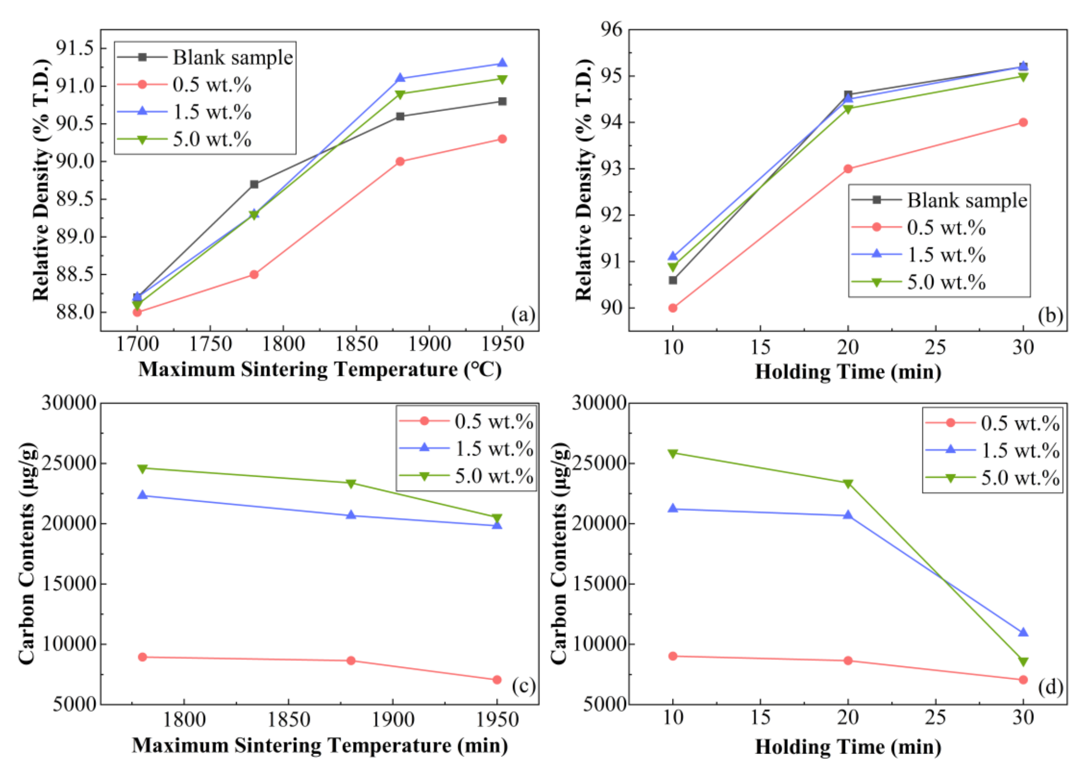


图 6 不同 SPS 烧结参数对芯块性能的影响

Fig.6 Effects of different SPS sintering parameters on pellets properties

利用金相显微镜观察了烧结后芯块样品的显微组织，如图 7 所示。当 GO 掺杂量为 0.5 wt.%和 1.5 wt.%时，晶粒尺寸相对均匀。由图 4 和图 7 中 UO_2-GO 芯块的显微组织均可以看出，氧化石墨烯大多分布于晶格交界处。大粒径可以减少晶界处的传热损失，不同 GO 掺杂量的 UO_2-GO 芯块的平均粒径普遍大于纯 UO_2 芯块，表明其可能具有更好的导热性能。

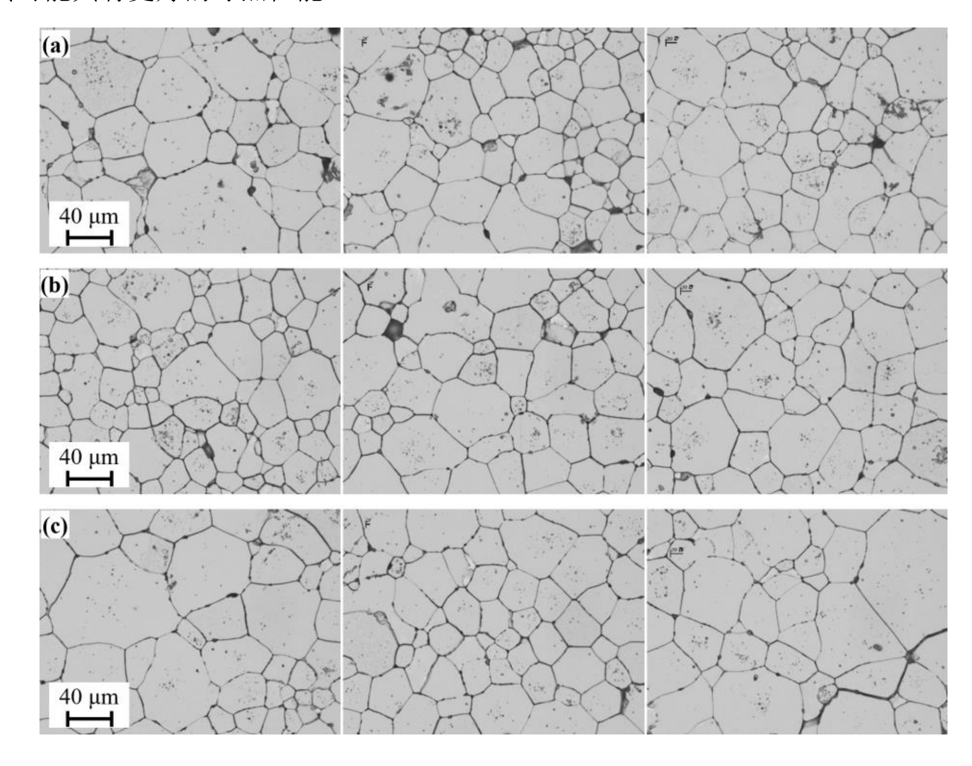


图 7 UO_2-GO 芯块的金相组织，GO 掺杂量分别为：(a) 0.5 wt.%，(b) 1.5 wt.%，(c) 5.0 wt.%

Fig.7 Metallographic structure of UO_2-GO pellets, with GO doping amounts of (a) 0.5 wt.%, (b) 1.5 wt.% and (c) 5.0 wt.%

2.3 UO_2-GO 芯块的热物理性能

UO_2-GO 芯块样品的密度和孔隙率测量结果如表 3 所示。GO 掺杂量为 0.5 wt.%时，相对密度为 93.4% T.D.。当 GO 掺杂量为 1.5 wt.%或 5.0 wt.%时，相对密度大于 94% T.D.，符合芯块的设计要求。可以看出，样品密度并不总是随着 GO 掺杂量的增加而降低。此外，当 GO 掺杂量为 1.5 wt.%时，孔隙率为 0.60%，说明在此掺杂量下芯块致密化效果更好。

表 3　不同 GO 掺杂量的 UO_2 芯块的密度和孔隙率

Table 3　Denstity and porosity of UO_2 pellets with different GO doping amounts

GO 掺杂量 GO doping amounts (wt.%)	相对密度 Relative density (% T.D.)	孔隙率 Porosity (%)
常规 UO_2 芯块 Conventional UO_2 pellets	95.3 ~ 98.0	< 0.3
0.5	93.4	2.67
1.5	97.6	0.60
5.0	96.1	1.07
纯 UO_2 Pure UO_2	97.2	0.75

对 5 种不同参数下烧结及不同 GO 掺杂量的芯块样品进行了热导率的检测，结果如图 8 所示，其中① ~ ⑤为样品编号，后续参数分别为 GO 掺杂量（wt.%）、最高烧结温度（℃）、烧结压力（kN）及保温时间（min）。结果表明，GO 掺杂量为 1.5 wt.%的芯块的热导率较相同工艺制备的 5.0 wt.%掺杂量样品及空白样品均有提升，其中在 100 ~ 1000 ℃，尤其是高温段相比于空白样品最多可提升约 86%。

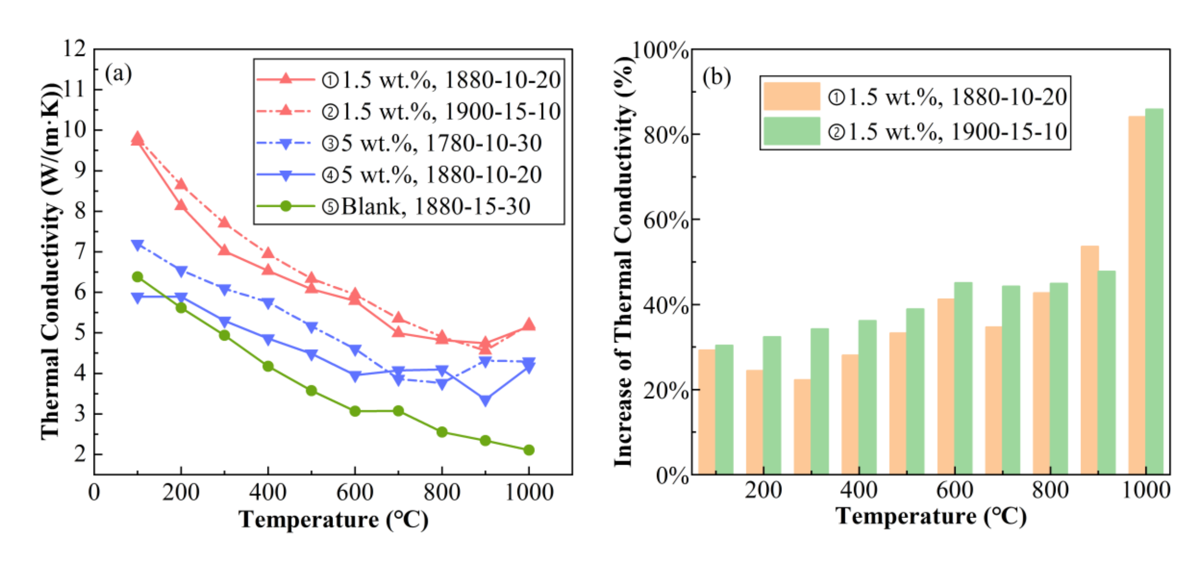


图 8　不同制备条件下 UO_2-GO 芯块的 (a) 热导率和 (b) 热导率较常规 UO_2 芯块的提升比例

Fig.8　(a) Thermal conductivity and (b) Thermal conductivity increase compared to conventional UO_2 pellets for UO_2 pellets prepared under different conditions

在 UO_2 陶瓷材料中，由于缺乏自由电子，热传导主要由声子实现。虽然声子对微观结构缺陷敏感，但它们更容易散射，并且热传导效率通常低于自由电子。图 8 (a)表明，UO_2-GO 样品的热导率大致随测试温度的升高而降低，这主要是由 UO_2 和 GO 的热传导机制决定的。UO_2 和 GO 的热传导主要依靠声子，当温度上升时，声子散射将不断增加，从而降低 UO_2-GO 的热导率。

GO 的掺杂可能给 UO_2 芯块的热导率带来两方面的影响。一方面，如前文所述，石墨烯/GO 的导热系数高达 5300 $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$，GO 的掺杂有望提高 UO_2-GO 复合芯块的热导率；另一方面，有研究结果表明，将石墨烯掺入陶瓷基体中反而可能降低材料的导热性能。这主要是因为石墨烯的引入降低了烧结性能，导致密度降低，孔隙率增加。此外，导热系数在垂直于石墨烯薄片的方向上，与陶瓷基体产生了界面热阻，可能降低材料的整体导热系数。GO 与石墨烯具有类似的层片结构，因而也可能存在类似的影响。这解释了为

什么 GO 掺杂量提高到 5.0 wt.%时，芯块的热导率反而比 GO 掺杂量为 1.5 wt.%时降低。

样品④与样品③相比，最高烧结温度升高，但热导率整体变低。过高的烧结温度会影响界面结构，因为 UO_2 与 C 的反应会变得严重，界面上可能出现各种结晶相，从而形成新的界面并增加界面的热阻。因此，GO 对热导率的增强效果会减弱[21]。但样品②与样品①相比，热导率整体上略有升高，可能的原因是二者的最高烧结温度相差不大（仅相差 20 ℃），但样品②的烧结压力显著增大，促进了样品的烧结致密化，提升了烧结性能，从而有利于热导率的提高。

3　结语

本文的工作成功制备了掺杂 GO 的 UO_2 芯块，实现了固-液混合法的湿法混料，显著改善了 GO 在 UO_2 中的分布均匀性；通过优化 SPS 烧结过程中的升降温速率、烧结温度、保温时间等参数，实现了 GO 在烧结后 UO_2 芯块中的有效留存；与常规核电用 UO_2 芯块进行了全面的堆外性能对比，为下一步该种芯块的入堆辐照奠定了基础。

本文研究了不同的 GO 掺杂量、粉末制备工艺及 SPS 烧结工艺等对 UO_2-GO 芯块性能的影响规律，得出以下结论：（1）根据金相检测及 UO_2-GO 粉末中碳含量的检测结果，与 ADU 共沉淀法相比，采用固-液混合法可以获得更加均匀的 UO_2-GO 粉末，粉末的均匀度最高可达 99.16%，混合粉末性能更加良好；（2）在 1780 ~ 1900 ℃下通过 SPS 烧结制备不同 GO 掺杂量的 UO_2 芯块，UO_2-GO 芯块的致密度最高可达到 97.6% T.D.；（3）GO 掺杂量为 1.5 wt.%时，UO_2-GO 芯块的热导率较相同工艺制备的 5.0 wt.% GO 掺杂芯块及无掺杂 UO_2 芯块均有提升，尤其是高温段（1000 ℃以下）最多可提升约 86%。GO 均匀分布在 UO_2 晶界处并形成了桥联导热网络，可有效提高 UO_2 芯块的热导率。

未来工作中，需要继续优化粉末制备及 SPS 烧结等工艺，使得石墨烯或氧化石墨烯在 UO_2 芯块中能够产生更为立体交联的网络结构，进一步提升芯块热导率，为高性能核燃料的优化提供更加优良的材料选择；此外，本文提出的 UO_2-GO 芯块制备方法，也可在优化批量化 SPS 烧结装置的基础上，提升制备通量，以满足未来大规模应用的需求。

作者贡献声明　温丰负责实验方案设计、分析/解释数据；杜江平负责开展实验、采集数据；赵雨梦负责起草文章、整理数据；杨宁负责开展表征测试、参与论文修改；邵宗义负责提供研究思路、理论指导；刘伟负责提供资源、理论指导；蔡振方负责行政、技术或材料支持。

参考文献

1 Baron D, Hallstadius L, Kulacsy K, et al. Fuel performance of light water reactors (uranium oxide and MOX)[M]//Comprehensive Nuclear Materials. Amsterdam: Elsevier, 2020: 35–71. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11707-2.[LinkOut]

2 Brown N R, Nelson A T, Terrani K A. Accident-tolerant fuel[M]//Comprehensive Nuclear Materials. Amsterdam: Elsevier, 2020: 684–706. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11611-x.[LinkOut]

3 Arborelius J, Backman K, Hallstadius L, et al. Advanced doped UO_2Pellets in LWR applications[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2006, 43(9): 967–976. DOI: 10.1080/18811248.2006.9711184.[LinkOut]

4 Yeo S, McKenna E, Baney R, et al. Enhanced thermal conductivity of uranium dioxide-silicon carbide composite fuel pellets prepared by Spark Plasma Sintering (SPS)[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 433(1–3): 66–73. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.09.015.[LinkOut]

5 Zhou W, Zhou W Z. Enhanced thermal conductivity accident tolerant fuels for improved reactor safety - A comprehensive review[J]. Annals of Nuclear Energy, 2018, 119: 66–86. DOI: 10.1016/j.anucene.2018.04.040.[LinkOut]

6 Gao R, Yang Z L, Li B Q, et al. Fabrication of UO_2-BeO composite pellets with superior thermal conductivity based on multi-parameter theoretical analyses[J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, 542: 152533. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152533.[LinkOut]

7 吴艺凡, 王鹏飞, 金利华, 等. 氧化石墨烯增强 Cu-Nb 复合线材结构及性能影响研究[J]. 低温物理学报, 2022, 44(6): 425–431. DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.06.006.
WU Yifan, WANG Pengfei, JIN Lihua, et al. Influence of graphene oxide doping on the microstructure and properties of Cu-Nb composite wires[J]. Low Temperature Physical Letters, 2022, 44(6): 425–431. DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.06.006.[知网中文][知网英文]

8 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442(7100): 282–286. DOI: 10.1038/nature04969.[LinkOut]

9 陈程, 云闯, 杨建, 等. 石墨烯/陶瓷基复合材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(3): 176–188. DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.03.002.
CHEN Cheng, YUN Chuang, YANG Jian, et al. Research progress of graphene/ceramic matrix composites[J]. Advanced Ceramics, 2017, 38(3): 176–188. DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.03.002.[知网中文][知网英文]

10 Lee S W, Kim H T, Bang I C. Performance evaluation of UO_2/graphene composite fuel and SiC cladding during LBLOCA using MARS-KS[J]. Nuclear Engineering and Design, 2013, 257: 139–145. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2013.01.012.[LinkOut]

11 Yao T K, Xin G Q, Scott S M, et al. Thermally-conductive and mechanically-robust graphene nanoplatelet reinforced UO_2 composite nuclear fuels[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 2987. DOI: 10.1038/s41598-018-21034-4.[LinkOut]

12 吴学志, 尹邦跃. 原位合成法制备 UO_2-石墨烯复合燃料机理与性能研究[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1006–1010.
WU Xuezhi, YIN Bangyue. Mechanism and properties of UO_2-Graphene composite fuel prepared by *in situ* synthesis[J]. Materials Review, 2020, 34(S2): 1006–1010.[万方]

13 Wang Y F, He Z B, Yang J J, et al. Effects of graphene dispersion in hot pressing UO_2-graphene nanosheet ceramic matrix composites[J]. Ceramics International, 2022, 48(20): 30779–30787. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.07.029.[LinkOut]

14 Hidalgo-Manrique P, Lei X Z, Xu R Y, et al. Copper/graphene composites: a review[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(19): 12236–12289. DOI: 10.1007/s10853-019-03703-5.[LinkOut]

15 Nakajima T, Mabuchi A, Hagiwara R. A new structure model of graphite oxide[J]. Carbon, 1988, 26(3): 357–361. DOI: 10.1016/0008-6223(88)90227-8.[LinkOut]

16 Lerf A, He H Y, Forster M, et al. Structure of graphite oxide revisited[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(23): 4477–4482. DOI: 10.1021/jp9731821.[LinkOut]

17 Szabó T, Szeri A, Dékány I. Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer[J]. Carbon, 2005, 43(1): 87–94. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.08.025.[LinkOut]

18 Hirata M, Gotou T, Ohba M. Thin-film particles of graphite oxide. 2: preliminary studies for internal micro fabrication of single particle and carbonaceous electronic circuits[J]. Carbon, 2005, 43(3): 503–510. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.10.009.[LinkOut]

19 Shen Z J, Johnsson M, Zhao Z, et al. Spark plasma sintering of alumina[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(8): 1921–1927. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x.[LinkOut]

20 Çelik Y, Çelik A, Flahaut E, et al. Anisotropic mechanical and functional properties of graphene-based alumina matrix nanocomposites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(8): 2075–2086. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.032.[LinkOut]

21 Zhong Y, Yang Z L, Huang Q Q, et al. Sintering behavior and thermal conductivity of graphite flakes/uranium dioxide composites[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 555: 153106. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153106.[LinkOut]

22 Li B Q, Yang Z L, Jia J P, et al. High temperature thermal physical performance of SiC/UO_2 composites up to 1600 ℃[J]. Ceramics International, 2018, 44(9): 10069–10077. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.208.[LinkOut]

23 Liu Z J, Guo Q G, Shi J L, et al. Graphite blocks with high thermal conductivity derived from natural graphite flake[J]. Carbon, 2008, 46(3): 414–421. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.11.050.[LinkOut]